

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510109891.5

[51] Int. Cl.

C08G 18/72 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08J 5/00 (2006.01)

C08J 9/02 (2006.01)

A43B 13/04 (2006.01)

A43B 1/14 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 3 月 8 日

[11] 公开号 CN 1743354A

[22] 申请日 2005.8.31

[21] 申请号 200510109891.5

[30] 优先权

[32] 2004.8.31 [33] DE [31] 102004042033.5

[71] 申请人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

共同申请人 比法聚氨酯有限责任两合公司

[72] 发明人 E·米歇尔 V·施沃布

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郇红 李连涛

权利要求书 2 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

具有改良的抗静电性能的聚氨酯弹性体

[57] 摘要

通过在聚氨酯合成反应混合物中添加抗静电组分,制备了具有改良的抗静电性能的聚氨酯弹性体。抗静电组分包括至少一个具有特定分子式的四烷基铵单烷基硫酸盐和至少一种化合物,选自(i)线形的,具有特定分子式的无OH的二元羧酸酯和/或(ii)特定的内酯构成的组。这些聚氨酯弹性体特别适用于制备产品滚筒、弹簧元件、底板和衬垫,机动车辆安全组件,鞋底以及鞋的组件。

1.一种聚氨酯弹性体,包括以下物质的反应产物

a) 双-和/或多异氰酸酯和

5 b) 至少一种聚酯多元醇, OH 数目为 20-280, 以及平均官能度为 1.5-3,

c) 任选的聚醚多元醇, OH 数目为 10-150, 官能度为 1.5-8.0, 和/或聚醚
酯多元醇, OH 数目为 20-280, 官能度为 1.5-3.0, 和

d) 任选的低分子量的增链剂和/或交联剂, OH 数目为 150-1870,
反应在以下物质存在下进行

10 e) 胺和/或有机金属催化剂,

f) 抗静电组分, 包括:

f1) 以聚氨酯弹性体总重量计, 约 0.5-约 15wt.% 的下式所示的四烷基铵单
烷基硫酸盐



15 其中,

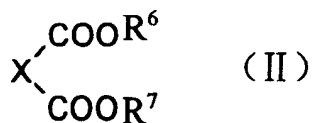
R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 各自独立的代表 C_1 - C_{20} 烷基, 四个取代基中的碳原子总
数不超过 70, 和

R^5 代表 C_2 - C_{10} 烷基,

和

20 f2) 以聚氨酯弹性体总重量计, 约 1.5-约 7.5wt.% 的选自以下组的至少一
种化合物:

(i) 式 (II) 所示的线状的, 无 OH 的二羧酸酯



25 其中

X 代表具有 1 到 20 个碳原子的基团或者一个连接键, 和

R^6 和 R^7 各自独立的代表 C_1 - C_{20} 烷基,

(ii) 选自以下组的至少一种内酯: γ -丁内酯, γ -戊内酯, α, γ -, β, γ -

和 γ - γ -二甲基丁内酯和

(iii) (i) 和 (ii) 的混合物,

g) 任选的发泡剂和

h) 任选的添加剂和/或辅助材料。

5 2. 权利要求 1 的聚氨酯弹性体, 其中聚酯多元醇 b) 的平均官能度为 1.8-2.4。

3. 权利要求 1 的聚氨酯弹性体, 其中聚酯多元醇 b) 的 OH 数目为约 28-约 150。

4. 权利要求 1 的聚氨酯弹性体, 其中聚醚多元醇的官能度为约 1.8-约 6。

10 5. 权利要求 1 的聚氨酯弹性体, 其中聚醚多元醇 c) 的官能度为约 1.8-约 2.4。

6. 包含权利要求 1 的聚氨酯弹性体的模塑制品。

7. 由权利要求 1 的聚氨酯弹性体制成的滚筒。

8. 由权利要求 1 的聚氨酯弹性体制成的弹簧元件。

9. 由权利要求 1 的聚氨酯弹性体制成的底板或衬垫。

15 10. 由权利要求 1 的聚氨酯弹性体制成的机动车辆安全构件。

11. 由权利要求 1 的聚氨酯弹性体制成的鞋底以及鞋的组件。

具有改良的抗静电性能的聚氨酯弹性体

5 背景技术

本发明涉及具有改良的抗静电电荷性能的聚氨酯(PUR 弹性体)弹性体,其制备方法及其用途。

致密形式或孔状(即,轻微发泡的)形式的半刚性弹性聚氨酯,是以聚酯-聚氨酯组合物为基础和以聚醚型聚氨酯组合物为基础组成的。为了提高这些物质释放静电的能力,在聚醚型聚氨酯组合物中添加具有抗静电作用的添加剂。

已知的用作抗静电剂的添加剂包括四烷基铵烷基硫酸盐(例如参见, Polyurethane Handbook, Günther Oertel, Carl Hanser Verlag, 2nd edition 1993), 其以浓缩液形式或溶液形式优选在乙二醇或 1,4-丁二醇溶液中的形式加入到 PUR 反应组合物中。

15 硫酸烷基铵是特别适用的,因为它们不会对聚氨酯反应和典型的副反应例如聚脲和脲基甲酸酯的形成产生积极影响。

EP-A 1 336 639 中使用季铵化合物作为双组分聚氨酯的内抗静电剂。它们的用量为 0.5 到 3.0wt.%, 以聚氨酯的总重量计。为了降低铵盐化合物的熔化范围,加入降低熔点的化合物如丁内酯。

20 然而,这些添加剂还是存在缺陷的,在某些情况下为了获得较低的抗静电值,需要在 PUR 组合物中大量添加这些添加剂。由于它们在 PUR 基质中作为“填料”存在,因此 PUR 的弹性和强度随着它们的含量增加而受损。

发明概述

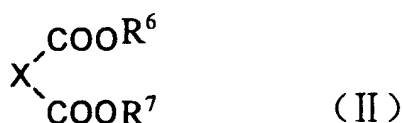
25 本发明的目的是增强四烷基铵烷基硫酸盐作为抗静电剂在 PUR 泡沫中的抗静电能力,这样在保持抗静电值的情况下降低添加剂的用量,或者在同等用量的情况下得到更低的(即更好的)抗静电值。

现已惊奇的发现,在同时添加一些特定化合物后,四烷基铵烷基硫酸盐的抗静电能力将会显著提高,这些特定化合物将在此进行更全面描述。这样可以增加 2 到 5 倍的释放静电的能力。

30 发明详述

本发明聚氨酯弹性体通过

- a) 至少一种双-和/或多-异氰酸酯和
 - b) 至少一种聚酯多元醇, 其中 OH 数目为约 20-约 280, 优选约 28-约 150, 平均官能度为约 1.5-约 3, 优选约 1.8-约 2.4,
 - 5 c) 任选地, 至少一种聚醚多元醇, 其中 OH 数目为约 10-约 150, 官能度为约 1.5-约 8.0, 优选从约 1.8-约 6.0, 和/或至少一种聚醚酯多元醇, 其中 OH 数目为约 20-约 280, 官能度为约 1.5-约 3.0, 优选从约 1.8-约 2.4,
 - d) 任选地, 至少一种低分子量的增链剂和/或交联剂, 其中 OH 数目为约 150-约 1870,
 - 10 在以下物质存在下进行反应制备
 - e) 至少一种胺和/或有机金属催化剂,
 - f) 抗静电组分, 包括:
 - fl) 至少一种式 (I) 所示的四烷基铵单烷基硫酸盐
- $$\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+\text{R}^5\text{SO}_4^- \quad (\text{I})$$
- 15 其中 R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 各自独立地代表 C_1 - C_{20} 烷基, 四个基团中的碳原子总数不超过 70, 和
 - R^5 代表 C_2 - C_{10} 烷基,
 - 和
 - fl2) 至少一种选自以下组的化合物:
 - 20 (i) 至少一种式 (II) 所示的线状的, 无 OH 的二羧酸酯



其中

X 代表具有 1 到 20 个碳原子的基团或者代表一个连接键, 和

- 25 R^6 和 R^7 各自独立的代表 C_1 - C_{20} 烷基,

(ii) 至少一种选自以下组的内酯: γ -丁内酯, γ -戊内酯, α, γ -, β, γ -和 γ, γ -二甲基丁内酯和

(iii) (i) 和 (ii) 的混合物,

g) 任选地, 至少一种发泡剂和

h) 任选地, 至少一种添加剂和/或辅助材料。

这里所述的四烷基铵烷基硫酸盐 f1) 的用量为 0.5-15wt.%, 以聚氨酯弹性体计, 所述的化合物 f2) 的用量为 1.5-7.5wt.%。

5 本发明进一步提供一种以本发明所述的聚氨酯弹性体为原料制备的模塑制品。

本发明中的 PUR 弹性体优选通过预聚物过程制备, 其中具有异氰酸酯基团的聚加成反应加合物通过至少一部分聚酯多元醇 b) 或聚酯多元醇 b) 与多元醇组分 c) 的混合物和至少一种双或多异氰酸酯 a) 在第一步骤很方便的制备。
10 在第二步骤中, 具有调整的抗静电能力的 PUR 弹性体可以通过具有未反应的异氰酸酯基团的上述预聚物与多元醇组分 b) 的任何残余部分和/或任选组分 c) 和/或任选低分子量的增链剂和/或交联剂 d) 和/或催化剂 e) 进行反应制备得到。优选组分 f) 与多元醇 b) 混合。在第二步骤中在多元醇 b) 中添加发泡剂 g) 可以得到模型密度为 200-1200kg/m³ 的微孔 PUR 弹性体。

15 本发明 PUR 弹性体制备的模制物具有 100kOhm 到 1000MOhm (根据 EN344 测量) 的抗静电性能, 取决于 f) 的含量。

在制备本发明所述的 PUR 弹性体的过程中, 各组分按以下用量进行反应, 多异氰酸酯 a) 中的 NCO 基团与组分 b), c), d) 以及使用的任何化学活性发泡剂中的异氰酸酯基团活性氢的总和的当量比例为 0.8: 1 到 1.2: 1, 优选 0.90:
20 1 到 1.15: 1, 更优选 0.95: 1 到 1.05: 1。

本发明方法中作为适合的起始原料的异氰酸酯组分 a) 包括: 脂肪族的、脂环族的、芳代脂肪族的、芳香族的以及杂环的多异氰酸酯, 如 W. Siefken 在 Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, 第 75 到 136 页中所述。适合的异氰酸酯的例子包括下式所代表的异氰酸酯:

25 $Q(NCO)_n$

其中 n=2-4, 优选 2, 和 Q 表示一个具有 2-18 个碳原子的脂肪烃基, 优选 6-10 个碳原子; 一个具有 4-15 个碳原子的脂环烃基, 优选 5-10 个碳原子; 一个具有 6-15 个碳原子的芳香烃基, 优选 6-13 个碳原子; 以及一个具有 8-15 个碳原子的芳代脂环烃基, 优选 8-13 个碳原子。这些异氰酸酯的具体例子包括:
30 亚乙基二异氰酸酯, 1,4-四亚甲基二异氰酸酯, 1,6-己二异氰酸酯 (HDI), 1,12-

十二烷二异氰酸酯, 环丁烷-1,3-二异氰酸酯, 环己烷-1,3 和-1,4-二异氰酸酯以及这些异构体的任何期望的混合物; 1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸甲酯基-环己烷, 2,4-和 2,6-六氢甲苯二异氰酸酯以及这些异构体的任何期望的混合物; 六氢-1,3 和-1,4-亚苯基二异氰酸酯; 全氢化-2,4'-和-4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯; 1,3-和 1,4-亚苯基二异氰酸酯; 1,4-均四甲苯二异氰酸酯 (DDI); 4,4'-均二苯代乙烯二异氰酸酯; 3,3'-二甲基-4,4'-亚联苯基二异氰酸酯 (TODI); 2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯 (TDI) 和这些异构体的任何理想混合物; 二苯基甲烷-2,4'-和/或-4,4'-二异氰酸酯 (MDI); 和亚萘基-1,5-二异氰酸酯 (NDI)。

其它合适的异氰酸酯为: 三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯; 例如通过苯胺-
10 甲醛缩合, 接着进行光气化反应制备的聚苯基-聚亚甲基多异氰酸酯, 如 GB-PS874 430 和 GB-PS848 671 所述; 间和对异氰酸根合苯磺酰基异氰酸酯, 例如, 如 US-A 3 454 606 所述; 全氯代芳基多异氰酸酯, 例如, 如 US-A 3 277 138 中所述的那些; 具有碳二亚胺基团的多异氰酸酯, 例如, 如 US-A 3 152 162 和 DE-A 25 04 400, 25 37 685 和 25 52 350 中所述的那些; 降冰片烷二异氰酸酯,
15 如 US-A 3 492 301 中所公开的那些; 具有脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯, 如 GB-PS 994 890, BE-PS 761 626 和 NL-A 7 102 524 中所述的那些; 具有异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯, 如 US-A 3 001 9731, DE-C 10 22 789, 12 22 067 和 1 027 394 以及 DE-A1 929 034 和 2 004 048 中所述的那些; 具有尿烷基团的多异氰酸酯, 例如, 如 BE-PS 752 261 和 US-A 3 394 164 和 3 644 457 中所述; 具有酰基
20 化的脲基团的多异氰酸酯, 如 DE-C 1 230 778 中公开的那些; 具有缩二脲基团的多异氰酸酯, 如 US-A 3 124 605, 3 201 372 和 3 124 605 以及 GB-PS 889 050 中所述的那些; 通过调聚反应制备的多异氰酸酯, 如 US-A 3 654 106 中所述的那些; 具有酯基的多异氰酸酯, 如 GB-PS 965 474 和 1 072 956, US-A 3 567 763 和 DE-C 12 31 688 中所公开的那些; 以上所述的异氰酸酯与 DE-C 1 072 385 中
25 公开的缩醛反应制备的产物; 和含有聚合脂肪酸酯的多异氰酸酯如 US-A 3 455 883 中所公开的那些。

也可以使用在工业异氰酸酯产品的生产中得到的含有异氰酸酯基团的蒸馏残余物, 任选将其溶解到以上所述的一种或多种多异氰酸酯中。也可以使用上述多异氰酸酯的任何期望的混合物。

30 优选使用可以通过工业化生产容易得到的多异氰酸酯, 例如 2,4-和 2,6-甲

苯二异氰酸酯以及它们异构体的任何理想混合物 (“TDI”); 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯, 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯, 2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯和聚苯基-聚亚甲基多异氰酸酯, 例如通过苯胺-甲醛缩合, 接着进行光气化反应制备的那些 (“粗 MDI”); 具有碳二亚胺基团的, uretonimine 基团的, 氨基甲酸乙酯基团的, 脲基甲酸酯基团的, 异氰脲酸酯基团的, 脲基团的或者缩二脲基团的多异氰酸酯 (“改性多异氰酸酯”), 尤其是由 2,4-和/或 2,6-甲苯二异氰酸酯或 4,4'-和/或 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯得到的改性多异氰酸酯。亚萘基-1,5-二异氰酸酯和所述的多异氰酸酯的混合物也是非常适用的。

然而, 在本发明中, 特别优选使用具有异氰酸酯基团的预聚物, 这些预聚物通过至少一部分聚酯多元醇 b), 或至少一部分聚酯多元醇 b)、多元醇组分 c) 和/或增链剂和/或交联剂 d) 与至少一种选自组 TDI,MDI,TODI,DIBDI,NDI,DDI 的芳香族二异氰酸酯, 优选与 4,4'-MDI 和/或 2,4-TDI 和/或 1,5-NDI 进行反应, 形成聚加成产物, 其具有氨基甲酸乙酯基团和异氰酸酯基团以及 10-27wt.% 含量的 NCO, 优选 12-25wt.%。

已经提及, 在制备具有异氰酸酯基团的预聚物的过程中可以使用 b), c) 和 d) 的混合物。然而, 特加优选不使用增链剂和/或交联剂 d) 而制备的具有异氰酸酯基团的预聚物。

可以在催化剂的存在下制备含有未反应异氰酸酯基团的预聚物。然而, 也可以在不使用催化剂的情况下制备含有异氰酸酯基团的预聚物, 只在制备 PUR 弹性体时将催化剂加入到反应混合物中。

合适的聚酯多元醇 b), 例如, 可以通过具有 2-12 个碳原子的有机二元羧酸, 优选具有 4-6 个碳原子的脂肪族二元羧酸, 和具有 2-12 个碳原子, 优选具有 2-10 个碳原子的多元醇, 优选二醇制备。

合适的二元羧酸包括: 琥珀酸, 丙二酸, 戊二酸, 己二酸, 辛二酸, 壬二酸, 癸二酸, 癸烷二羧酸, 马来酸, 富马酸, 邻苯二甲酸, 异酞酸和对苯二酸。二元羧酸可以单独使用或与其它混和使用。也可以使用相应的二元羧酸衍生物来代替这些游离二元羧酸使用, 例如二元羧酸的具有 1-4 个碳原子的醇单酯和/或双酯, 和/或二元羧酸的酸酐。优选使用按照相应的比例混和的以下二元羧酸的混合物, 琥珀酸, 戊二酸和己二酸, 例如, 重量比为 20-35/35-50/20-32; 癸二酸; 并且特别是己二酸。

适合的二-和多元醇的实例为：乙二醇，二甘醇，1,2-和 1,3-丙二醇，双丙甘醇，甲基-1,3-丙二醇，1,4-丁二醇，1,5-戊二醇，1,6-己二醇，新戊二醇，1,10-癸二醇，丙三醇，三羟甲基丙烷和季戊四醇。优选使用 1,2-乙二醇，二甘醇，1,4-丁二醇，1,6-己二醇，丙三醇，三羟甲基丙烷以及至少以上所述的两种二醇的混合物，特别是乙二醇，1,4-丁二醇和 1,6-己二醇，丙三醇和/或三羟甲基丙烷的混合物。也可以使用内酯的聚酯多元醇，例如 ϵ -己内酯，或羟基取代羧酸，例如邻羟基己酸和羟基乙酸。

制备聚酯多元醇，可以使用有机的，例如芳香族的，优选脂肪族的多元羧酸和/或多元羧酸衍生物以及多元醇，在没有催化剂或者在酯化反应催化剂（适宜在惰性气体存在下，例如氮气，一氧化碳，氢气和/或氩气）存在下，在溶液和在熔融状态下进行缩聚反应，反应温度为 150-300℃，优选 180-230℃，任选在减压条件下，直到达到预定的酸值，酸值低于 10 是有利的，优选低于 1。

在一个优选的制备过程中，酯化反应混合物在上述温度下在常压下进行缩聚反应，得到的酸值为 80-30，优选 40-30，然后在低于 500mbar 的压力下进行反应，优选 10-150mbar。合适的酯化催化剂包括：铁，镉，钴，铅，锌，铈，镁，钛和锡的金属，金属氧化物或金属盐形式的催化剂。然而，缩聚反应也可以在液相中，在稀释剂和/或共沸剂存在下进行，例如苯，甲苯，二甲苯或者氯苯，与缩合水进行共沸蒸馏。

在制备聚酯多元醇时，有机多元酸和/或它们的衍生物与多元醇有利地在约 1: 1-约 1.8，优选约 1: 1.05 到约 1.2: 1 的摩尔比例下进行缩聚反应。得到的聚酯多元醇的官能度为约 1.5-约 3，优选约 1.8-约 2.4，数均分子量为 300-8400，优选 400-6000，更优选 800-3500。

在制备本发明所述的弹性体时任选使用聚醚多元醇和/或聚醚酯多元醇 c)。聚醚多元醇可以通过任何已知的方法制备，例如，烯化氧的阴离子聚合，以碱金属氢氧化物或碱金属醇化物为催化剂，并在其中加入至少一种具有约 2-3 个活性氢原子的起始分子，或者烯化氧在例如五氯化铈或者氟化硼醚合物的 Lewis 酸存在下进行阳离子聚合。适合的烯化氧在亚烷基中包含 2-4 个碳原子。例如：四氢呋喃，1,2-环氧丙烷，1,2-和 2,3-环氧丁烷，优选使用环氧乙烷和/或 1,2-环氧丙烷。这些烯化氧可以单独使用，连续使用或者混合使用。优选使用 1,2-环氧丙烷和环氧乙烷的混合物，环氧乙烷的用量为 10-50%，以形成环氧乙烷

端基封闭 (“EO-cap”), 这样得到的多元醇含有超过 70% 的伯羟基端基。制备聚醚多元醇适合的起始分子包括: 水和二-和三-元醇, 例如乙二醇, 1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇, 二甘醇, 双丙甘醇, 1,4-乙二醇, 丙三醇, 三羟甲基丙烷等。适合的聚醚多元醇, 优选聚氧化丙烯-聚氧化乙烯多元醇, 官能度为 1.5-8, 数均分子量为 500-8000, 优选 800-6000。

聚合物改性的聚醚多元醇也是合适的聚醚多元醇, 优选接枝聚醚多元醇, 特别是基于苯乙烯和/或丙烯腈的那些, 它们通过丙烯腈, 苯乙烯, 或者, 优选苯乙烯和丙烯腈混合物 (例如, 重量比例为约 90: 10-约 10: 90, 优选约 70: 30-约 30: 70) 在上述聚醚多元醇中, 以及在聚醚多元醇分散体中的原位聚合反应制备, 所述聚醚多元醇分散体包含用量通常为 1-50wt.%, 优选 2-25wt.% 的分散相, 所述分散体是一种或多种无机填料, 聚脲类, 聚酰胺类, 含与其连接的叔氨基的聚氨酯, 和/或三聚氰胺。

为了提高 b) 和 c) 的相容性, 也可以使用或者添加聚醚酯多元醇作为 c)。它们可以通过丙氧基化或乙氧基化聚酯多元醇得到, 优选官能度为约 1.5-约 3, 更优选约 1.8-约 2.4, 以及数均分子量为约 400-约 6000, 优选约 800-约 3500。

然而, 这些聚醚酯 c) 也可以通过以前提及类型的醚多元醇与相应 b) 中所述的任意酯组分进行单酯化反应制备。这些聚醚酯中, 优选的官能度为约 1.5-约 3, 更优选约 1.8-约 2.4, 以及优选数均分子量为约 400-约 6000, 更优选约 800-约 3500。

制备本发明所述的 PUR 弹性体时, 可以额外使用作为组分 d) 的低分子量双官能团增链剂, 三-或四-官能团的交联剂, 或者增链剂和交联剂的混合物。

这些增链剂和交联剂 d) 用来对 PUR 弹性体的机械性能特别是硬度进行改性。合适的增链剂包括: 链烷二醇, 二亚烷基二醇和聚亚烷基多元醇。合适的交联剂包括: 三-或四-元醇和官能度为 3-4 的低聚聚亚烷基多元醇。这些增链剂和交联剂的分子量通常 < 800, 优选约 18-约 400, 更优选约 60-约 300。优选的增链剂为: 具有 2-12 个碳原子的链烷二醇, 优选 2, 4 或 6 个碳原子, 例如乙二醇, 1,6-己二醇, 1,7-庚二醇, 1,8-辛二醇, 1,9-壬二醇, 1,10-癸二醇, 更优选 1,4-丁二醇; 具有 4-8 个碳原子的二亚烷基二醇, 例如二甘醇和双丙甘醇; 和聚亚氧烷基二醇。其它适合的支链和/或不饱和链烷二醇通常不超过 12 个碳原子, 例如 1,2-丙二醇, 2-甲基-1,3-丙二醇, 2,2-二甲基-1,3-丙二醇, 2-丁基-2-

乙基-1,3-丙二醇, 2-丁烯-1,4-二醇和 2-丁炔-1,4-二醇; 对苯二甲酸与具有 2-4 个碳原子的二元醇形成的二酯, 例如对苯二甲酸二乙二醇或者对苯二甲酸二-1,4-丁二醇; 对苯二酚或间苯二酚的羟亚烷基醚, 例如, 1,4-二-(β -羟基乙基)-对苯二酚或者 1,3-二-(β -羟基乙基)-间苯二酚; 具有 2-12 个碳原子的链烷醇胺, 例如, 乙醇胺, 2-氨基丙醇, 和 3-氨基-2,2-二甲基丙醇; N-烷基二链烷醇胺, 例如, N-甲基-和 N-乙基-二乙醇胺; 具有 2-15 个碳原子的(环)脂肪族二胺, 例如 1,2-乙二胺, 1,3-丙二胺, 1,4-丁二胺和 1,6-己二胺, 异佛尔酮二胺, 1,4-环己二胺和 4,4'-二氨基二环己基甲烷; N-烷基取代的、N,N'-二烷基取代的和芳香族的二胺, 芳香基上也可以被烷基取代, N-烷基中具有 1-20 个碳原子, 5 优选 1-4 个碳原子, 例如 N,N'-二乙基-, N,N'-二-仲戊基-, N,N'-二-仲己基-, N,N'-二-仲癸基和 N,N'-二环己基-, (对和间)-苯二胺, N,N'-二甲基-, N,N'-二乙基, N,N'-二异丙基-, N,N'-二-仲丁基-, N,N'-二环己基-, 4,4'-二氨基-二苯甲烷, N,N'-二-仲丁基联苯胺, 甲撑-二(4-氨基-3-苯甲酸甲酯), 2,4-二氯-4,4'-二氨基-二苯甲烷, 以及 2,4-和 2,6-甲苯二胺。

15 这些化合物作为组分 d) 可以单独或混和使用。也可以使用增链剂和交联剂的混合物。

为了调整 PUR 弹性体的硬度, 可以在一个较宽的范围内改变构造组分 b), c) 和 d) 的相对比例。反应混合物中组分 d) 的含量提高时, 弹性体的硬度上升。

20 为了得到一个理想的材料硬度, 可以通过简单实验方式来确定构造组分 b), c) 和 d) 的所需用量。每使用 100 重量份的高分子量化合物 b) 和 c), 使用 1-50 重量份的增链剂和/或交联剂 d) 是有利的, 优选 3-20 重量份。

本领域熟练技术人员已知的任何胺催化剂都可以用作组分 e)。这些催化剂包括: 叔胺, 例如三乙胺, 三丁胺, N-甲基-吗啉, N-乙基-吗啉, N,N,N',N'-四甲基-乙二胺, 五甲基-二亚乙基-三胺以及更高的同系物 (DE-A 26 24 527 和 26 24 528); 1, 4-二氮杂-双环-[2.2.2]-辛烷; N-甲基-N'-二甲基氨基乙基-哌嗪; 二-(二甲基氨基烷基)-哌嗪; N,N-二甲基苄胺; N,N-二甲基环己胺; N,N-二乙基苄胺; 二-(N,N-二乙基氨基乙基) 己二酸酯; N,N,N',N'-四甲基-1,3-丁二胺; N,N-二甲基- β -苯基-乙胺; 二-(二甲基氨基丙基)-脲; 1,2-二甲基咪唑; 25 2-甲基咪唑; 单环和双环脘; 二-(二烷基氨基) 烷基醚; 以及 DE-A 25 23 633

和 27 32 292 中所述的具有酰胺基的叔胺（优选甲酰胺基）。合适的催化剂还包括已知的仲胺 Mannich 碱，例如二甲胺；和醛类，优选甲醛；酮类，例如丙酮，甲基乙基酮或者环己酮；和酚类，例如苯酚，壬基酚或双酚。具有对异氰酸酯基团活性的氢原子的叔胺催化剂包括：三乙醇胺，三异丙醇胺，N-甲基-二乙醇胺，N-乙基-二乙醇胺，N,N-二甲基-乙醇胺，其与环氧化物如环氧丙烷和/或环氧乙烷的反应产物，以及 DE-A 27 32 292 所述的仲-叔胺。也可以使用具有碳-硅键的硅胶作为催化剂，如 US-A 3 620 984 中所述的那些，例如，2,2,4-三甲基-2-硅杂吗啉和 1,3-二乙基-氨基甲基-四甲基-二硅氧烷。含氮碱，例如氢氧化四烷基铵，六氢三嗪也可以作为催化剂。内酰胺和氮杂内酰胺也能对 NCO 基团与 Zerewitinoff 活性氢原子之间的反应起到很大的促进作用。对于本发明而言，伴随使用有机金属化合物，特别是有机锡化合物作为附加催化剂也是可以的。具有催化活性的合适的有机金属化合物为，除锡衍生物外，含硫化合物，例如二正辛基-锡硫醇盐，优选锡（II）羧酸盐，例如乙酸锡（II），辛酸锡（II），乙基己酸锡（II）和月桂酸锡（II），以及锡（IV）化合物，例如氧化二丁基锡，二丁基二氯化锡，二丁基二乙酸锡，二丁基二月桂酸锡，二丁基马来酸锡，二辛基二乙酸锡，以及含钛化合物，例如钛和铋的醇化物和羧酸盐。

催化剂或联用催化剂的用量通常为约 0.001-10wt. %，优选 0.01-1wt. %，以含有至少两个与异氰酸酯反应的氢原子的化合物的总重量计。

组分 f) 中，作为 f1) 使用的物质包括任何本领域熟练技术人员已知的四烷基铵单烷基硫酸盐，其中与铵阳离子相连接的四个烷基基团，相互独立地碳链长度为 1-20 个碳原子，可以为直链、支链或部分成环，碳原子总数不超过 70 并包括 70。硫酸根阴离子上的烷基基团的碳链长度为 2-5 个碳原子。

在组分 f) 中，组分 f2) 中用作 (i) 的化合物包括以下酸的烷基酯：草酸，丙二酸，马来酸，富马酸，琥珀酸，戊二酸，己二酸，辛二酸，壬二酸，癸二酸，和/或癸烷二羧酸。脂肪族和脂环族单醇，例如甲醇，乙醇，丙醇，异丙醇，丁醇，己醇，乙基己醇，辛醇，癸醇和十二烷醇以及环己醇，以及它们的异构体，还可以为芳基醇，例如苯酚以及它的烷基取代衍生物，萘酚以及它的烷基取代衍生物都可以与二元羧酸进行酯化反应。

组分 f2) 中的化合物 (ii) 包括 γ -丁内酯， γ -戊内酯， α,γ -， β,γ -和 γ,γ -二甲基丁内酯以及它们的混合物。

本发明制备过程可以用来制备致密 PUR 弹性体,例如在没有湿气和不使用发泡剂的情况下可以制备 PUR 铸塑弹性体。

在制备孔状,优选是微孔状的 PUR 弹性体时,需要使用发泡剂 g)。优选的发泡剂是水,水与有机多异氰酸酯 a)或具有异氰酸酯基团的预聚物原位发生反应,生成二氧化碳和氨基,氨基接下来与其它异氰酸酯基团进一步发生反应生成脬基,由此起到增链剂的作用。

在聚氨酯配方中加入水是为了得到预想的密度,它的用量通常为 0.001-3.0wt%,优选 0.01-2.0wt.%,更优选 0.05-0.8wt.%,以构造组分 a), b)以及任选 c)和/或 d)的重量计。

代替水,或者优选与水联用,可以使用发泡剂 g)气体或易挥发的无机或有机物质,作为物理发泡剂这些物质由于加聚反应的放热而蒸发,优选在常压下的沸点范围为-40-120°C,更优选 10-90°C的发泡剂。合适的有机发泡剂包括:丙酮,乙酸乙酯,卤代烷或全卤代烷(例如, R134a,R141b,R365mfc,R245fa),以及丁烷,戊烷,环戊烷,己烷,环己烷,庚烷和乙醚。合适的无机发泡剂包括:空气, CO₂和/或 N₂O。也可以添加在温度高于室温时分解放出气体(例如,氮气和/或二氧化碳)的化合物起到发泡作用,例如偶氮化合物例如是偶氮二酰胺或偶氮二异丁腈;或者盐类碳酸氢铵,氨基甲酸铵或有机羧酸的铵盐,例如丙二酸、硼酸、蚁酸或乙酸的单铵盐。R.Vieweg, A. Höchtlen (eds.): “Kunststoff-Handbuch”,卷 VII, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 第3版, 1993, p.115-118, 710-715 中描述了更多的发泡剂实例和关于发泡剂使用的细节。

固体发泡剂,低沸点液体或气体发泡剂都可以单独或混合使用(例如,液体或气体混合物或气/液混合物形式),其用量取决于所要获得的密度以及水的用量。可以容易地通过实验决定其用量。通常在以下用量下可获得满意的结果,固体发泡剂用量为 0.5-35wt.%,优选 2-15wt.%;液体发泡剂的用量为 0.5-30wt.%,优选 0.8-18wt.%;气体发泡剂的用量为 0.01-80wt.%,优选 10-50wt.%,均以构造组分 a), b), c)和 d)的总重量计。可以通过以下方式添加气体(例如,空气,二氧化碳,氮气和/或氦气), (1)经由高分子量多羟基化合物 b)和 c), (2)经由低分子量增链剂和/或交联剂 d), (3)经由多异氰酸酯 a)或者 (4)经由 a)和 b)和任选的 c)和 d)。

在制备致密和孔状 PUR 弹性体时,任选在反应混合物中加入添加剂 h)。

合适的添加剂的实例包括：表面活性添加剂，例如乳化剂；泡沫稳定剂；孔径调节剂；阻燃剂；成核剂；氧化抑制剂；稳定剂；滑润剂和脱模剂；着色剂；分散助剂和颜料。合适的乳化剂的例子为蓖麻油磺酸盐的钠盐和脂肪酸与胺的盐，例如二乙胺的油酸盐或者二乙醇胺的硬脂酸盐。磺酸碱金属盐或铵盐，例如，十二烷基苯磺酸或二萘基甲烷二磺酸，或者脂肪酸碱金属盐或铵盐，例如蓖麻油酸，或者聚合脂肪酸碱金属盐或铵盐也可以用作表面活性添加剂。合适的泡沫稳定剂包括聚醚硅氧烷，尤其是水溶性的那些。这些化合物的结构通常为环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物键接到聚二甲基硅氧烷基团上。这类泡沫稳定剂，例如在 US-A 2 834 748, 2 917 480 和 3 629 308 中均有描述。对 DE-A 25 58 523 中通过脲基甲酸酯基团多支化的聚硅氧烷-聚氧化烯尤其感兴趣。还适合的是其它有机聚硅氧烷为，乙氧基化的烷基苯酚，乙氧基化的脂肪醇，石蜡油，蓖麻油和蓖麻油酸酯，土耳其红油，花生油和孔径调节剂例如石蜡，脂肪醇和聚二甲基硅氧烷。具有聚氧化烯和氟代烷基团作为侧链基团的低聚聚丙烯酸酯也适合用来改进乳化作用、填料分散、孔结构和/或其稳定化作用。表面活性物质的通常用量为 0.01-5 重量份，相对于 100 重量份的较高分子量的多羟基化合物 b) 和 c)。也可以添加本身已知的反应阻滞剂，颜料或着色剂，阻燃剂，抗老化和耐候稳定剂，增塑剂，和具有抑制真菌和细菌作用的物质。

其它在本发明中任选使用的表面活性添加剂和泡沫稳定剂以及孔径调节剂，反应阻滞剂，稳定剂，阻燃剂物质，增塑剂，着色剂和填料，以及具有抑制真菌和细菌作用的物质，使用的细节以及这些添加剂的作用模式在 R. Vieweg, A. Höchtlen (eds.): "Kunststoff-Handbuch", 卷 VII, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 第 3 版, 1993, p.118-124 中均进行了描述。

本发明所述的 PUR 材料可以通过文献中所述的方法进行制备，例如，使用本领域熟练技术人员熟知的混和设备采用一锅法制备或通过预聚方法制备。优选通过预聚方法制备。

在本发明的一个实施方案中，本发明的 PUR 材料通过均匀混和起始组分制备，里面不添加发泡剂 g)，通常在 20-80°C 下进行反应，优选 25-60°C。然后将反应混合物置入开启的模具里，任选具有特定的温度，并进行固化。在本发明的另一实施方案中，除发泡剂优选水存在外，构造组分按照与上一实施方案相同的方式混和，置入任选在一个特定的温度下的模具。填满之后，关闭模具，

反应混合物在压缩作用下发泡，例如，压缩度（成型体的密度与自由泡沫密度的比例）为 1.05-8，优选 1.1-6，更优选 1.2-4，形成模塑制品。一旦模塑制品足够坚固后，将它从模具中取出。取出时间的长短尤其是取决于温度、模具的几何形状和反应混合物的反应性等因素，通常为约 2-约 15 分钟。

- 5 本发明所述的致密 PUR 弹性体的密度尤其是取决于填料的含量和类型，为 0.8-1.4g/cm³，优选 0.9-1.20 g/cm³。本发明所述的多孔性 PUR 弹性体的密度为 0.2-1.4g/cm³，优选 0.25-0.75 g/cm³。

这些聚氨酯塑料特别适用于生产抗静电鞋类，尤其是根据 EN344 的单层或多层鞋底，和鞋组件以及滚筒，弹簧元件，在模具中发泡的底板和衬垫，以
10 及机动车辆组装中的安全构件。

实施例

各个实施例中聚氨酯测试样品均通过以下过程制备。组分 A (45°C) 与组分 B (45°C) 在一个低压发泡装置 (NDI) 中进行混和，组分 A 和组分 B 的质量比 (MR) 如表 1 所示，将混合物注入温度调整到 50°C 的铝制模具中，关闭
15 模具，3 分钟后移除弹性体。

按照上述方式制备的弹性体片材（密度为 550kg/m³）经过表中所示存储时间后，测量静电放电电阻。测量过程如 EN344，第 5.7 节所述。测试环境为 20°C，55% 的空气湿度。

实施例中所用物质如下：

- 20 聚酯多元醇：乙二醇-二甘醇-聚己二酸酯（比例为 14.3：24.4：61.3），数均分子量为 2000g/mol。

Dabco/EG：乙二醇中的胺类催化剂二氮杂-双环[2.2.2]辛烷（重量比为 1：2）

- 25 抗静电剂 A：80% 的三甲基-十二烷基-铵乙基硫酸盐的乙二醇溶液
表面活性剂 DC 193：Dabco DC193 硅氧烷稳定剂，Air Products

组分 B：NCO 含量为 19% 的预聚物，通过下述物质反应制备：

56wt.% 4, 4'-MDI

6 wt.% MDI 聚合物 (29.8 wt.% 的 NCO，官能度为 2.1)

- 38 wt.% 乙二醇-二甘醇-聚己二酸酯（比例为 14.3：24.4：61.3），数均
30 分子量为 2000g/mol

在每个实施例中使用的各反应组分的组成和相对用量，发泡结果以及电阻测量结果见表1。

除非特别说明，表中各数值均表示 wt.%。

	1*	2	3	4*	5	6	7*	8	9
聚酯多元醇	88.50	82.50	82.50	84.50	78.50	78.50	76.50	70.5	70.5
乙二醇	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
Dabco/EG	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
水	0.40	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
表面活性剂 DC193	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
抗静电剂 A	4.00	4.00	4.00	8.00	8.00	8.00	16.00	16.00	16.00
己二酸二丁酯	-	-	6.00	-	-	6.00	-	-	6.00
γ-丁内酯	-	6.00	-	-	6.00	-	-	6.00	-
总量	100	100	100	100	100	100	100	100	100
100 重量份混合物中, B 组分中 多元醇含量 (重量份计)	78.8	77.5	77.5	83.4	82.2	82.2	92.7	91.5	91.5
肖氏 (Shore) A (24 小时后)	50	46	46	45	45	40	40	35	35
体积电阻									
[MegaOhm] / %对比值 *									
从模具中取出后 0.5h	92	18/19%	36/39%	34	8/23%	12/35%	7	1.2/17%	5/71%
从模具中取出后 16h	240	50/20%	107/44%	133	31/23%	65/49%	54	13/24%	17/51%
从模具中取出后 24h	72	18/25%	44/61%	50	13/26%	23/46%	19	5.5/29%	7.7/40%

*=对比实施例

体积电阻的测量值越小表示抗静电性能越好。

可以很清楚地看出，实施例 2 和 3，5 和 6，以及 8 和 9 与各自的对比实施例 1，4，7 相比具有增加的效力（即，较低的抗静电性能）。

5 以上为了说明的目的详细描述了本发明，但应理解上述细节描述只是为了说明的目的，并且在不背离本发明的精神和范围内，本领域技术人员可以对此进行改动，这些都包括在本申请权利要求之中。